



Resolución y Refinamiento Estructural en Hexacianometalatos a Partir de Difracción de Rayos X en Polvos

M. Ávila¹ y E. Reguera^{1,2}

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, U. Legaria, México D.F.

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba

Resumen

A partir de Difracción de Rayos X en Polvos fueron resueltas y refinadas usando el método de Rietveld, las estructuras cristalinas de 18 composiciones pertenecientes a la familia de los hexacianometalatos. Se encontró que cristalizan en los sistemas: cúbico, romboédrico y monoclinico. Estos materiales exhiben variados e interesantes empaquetamientos atómicos, presentando enrejados porosos con topologías nunca antes observadas.

Introducción

Los hexacianometalatos de los metales de transición han tomado una singular importancia en los últimos años debido a sus prominentes propiedades útiles en diversas aplicaciones tecnológicas, tales como: prototipos de magnetos moleculares y más recientemente como materiales para el almacenamiento de hidrógeno. El ligando CN tiene la capacidad de servir como puente entre los centros metálicos vecinos, sustrayendo densidad electrónica del metal enlazado al C, a través de la interacción back-bonding, y enviando dicha carga al N, para permitir que éste pueda ser coordinado con otro metal. Este mecanismo explica la capacidad de algunos hexacianometalatos porosos para almacenar hidrógeno. La concentración de densidad electrónica en el N contribuye a incrementar el gradiente de campo eléctrico en la superficie de la cavidad, conduciendo a una interacción con el momento cuadrupolar del hidrógeno molecular.

Procedimiento Experimental

El indexado y la determinación de la celda unitaria se llevó a cabo mediante el programa DICVOL. La asignación de los posibles grupos espaciales se realizó mediante la inspección de las ausencias sistemáticas observadas en los índices de Miller. La extracción de los factores de estructura fue efectuada por el método de Le Bail, refinando para ello los parámetros de fondo, de perfil, de celda unitaria y de asimetría. En todos los casos el fondo fue ajustado mediante un polinomio de tercer grado y el perfil fue modelado por una función pseudo-Voigt. La búsqueda de las posiciones atómicas se inició por métodos directos y método de Patterson y se concluyó mediante síntesis de Fourier. El refinamiento de los modelos atómicos se realizó a través del método de Rietveld asistido por un conjunto de ligaduras y restricciones.

Resultados

Las estructuras cristalinas fueron resueltas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y haciendo uso de técnicas experimentales complementarias, tales como: EDS, TG, IR y Mössbauer. En todos los casos se obtuvieron buenas figuras de mérito entre los patrones experimentales y calculados. Los resultados encontrados pueden ser resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resumen de las composiciones estudiadas

Composición	Grupo espacial
$Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ A=K, Rb, Cs M=Ru, Os	R -3c [167]
$Co_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$	P2 ₁ /m [11]
$T_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ T=Cu, Ni	Pm -3m [221]
$Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$	P -3 [147]
$Cu_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ M=Ru, Os	Pm -3m [221]
$T_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ T=Co, Ni M=Ru, Os	P2/m [10]

Conclusiones

Fueron resueltas y refinadas 18 nuevas composiciones. En la mayoría de ellas se observó una coordinación octaédrica para ambos metales ensambladores. Las restantes presentaron al metal externo en coordinación tetraédrica. Se observaron interesantes topologías de poro, entre las que destaca la de la familia $T_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ (T=Cu, Ni), la cual presenta una estructura porosa formada a partir del 50% de vacancias del bloque molecular $Fe(CN)_6$.

Referencias

- [1] L. Reguera, J. Balmaseda, M. Avila, E. Reguera, J. Phys. Chem. C 2008, jp-2008-02764v: Aceptado
- [2] M. Avila, L. Reguera, J. Rodriguez-Hernández, J. Balmaseda, E. Reguera, J. Solid. State Chem. 2008, JSSC-08-641: En arbitraje
- [3] J. Balmaseda, E. Reguera, J. Rodriguez-Hernandez, L. Reguera, M. Autie; Micropor. Mesopor. Mater., 96 (2006) 222
- [4] J. Balmaseda, E. Reguera, A. Gomez, J. Roque, C. Vazquez, M. Autie; J.Phys. Chem. B, 107 (2003) 11360